Ueber

kristallisierte Polysulfide und Thiokarbonate von Schwermetallen.

Abnorme Verbindungen des Nickels

als Anhang.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Friedrich Höchtlen
aus Dinkelsbühl (Bayern)

am 28. April 1904.

München 1904.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Dem Andenken meiner lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

	Pag.
Einleitung	7
I. Teil: Polysulfide der Schwermetalle	13
II. Teil: Thiokarbonate der Schwermetalle	23
Anhang: Abnorme Verbindungen des Nickels	39

Einleitung.

In der anorganischen und speziell in der analytischen Chemie sind die Sulfide der Schwermetalle von grosser Bedeutung. Ist es doch möglich, schon durch die meist sehr charakteristische Färbung dieser Verbindungen einen Schluss auf die Anwesenheit eines bestimmten Metalles zu ziehen.

Auch die chemischen Eigenschaften sind bei diesen Sulfiden sehr gut ausgeprägt und man hat in ihrem Verhalten gegen Ammoniak, Alkalien und deren Sulfide, sowie gegen verdünnte oder konzentrierte Säuren (zum Beispiel Salzsäure) zuverlässige Mittel, die Metalle sowohl nach Gruppen, als auch innerhalb der einzelnen Gruppen voneinander zu trennen.

Soviel nun auch die Sulfide der Schwermetalle in Bezug auf dieses analytische Verhalten untersucht wurden, so ist ihre äussere Charakteristik doch noch sehr mangelhaft; denn fast ausnahmslos sind die aus Lösungen gefällten Sulfide amorph und nur bei Schwefelquecksilber und Schwefelblei beobachtet man gelegentlich die Entwicklung winziger Kriställchen.

Die amorphe Struktur der im Laboratorium hergestellten Sulfide muss um so auffallender erscheinen, als wir in der Natur prachtvoll kristallisierten Verbindungen von Metalloïden und Schwermetallen mit Schwefel begegnen. So zeichnet sich eine Reihe von Mineralien wie Realgar As_2S_2, Auripigment As_2S_3, Kupferglanz Cu_2S, Kupferkries $CuFeS_2$, Pyrit, Markasit FeS_2 und Zinkblende ZnS durch Schönheit der Farbe und hervorragende Kristallentwicklung aus.

Nach den bisherigen Kenntnissen erreicht nur eine wenig untersuchte Verbindung aus Schwefelkupfer und Schwefelammonium an Schönheit der Färbung und Kristallisation die in der Natur vorkommenden Sulfide.

Dieses hinsichtlich der Zusammensetzung noch fragliche rote Sulfid erhielten Peltzer,[1]) Bloxam[2]) und Gescher,[3]) indem sie zu ammoniakalischer Kupfersulfatlösung Ammoniumpolysulfidlösung fügten in gut ausgebildeten Kristallen. Gescher entschied sich schliesslich für die Formel: $2CuS_3 + (NH_4)_2S$, trotzdem die Analysen einen höheren Schwefelgehalt ergaben und die Existenz einer Cuprisulfidschwefelammoniumdoppelverbindung auffallend erscheinen musste.

Gescher scheint vor allem gar nicht die Möglichkeit erwogen zu haben, dass die Ammoniumgruppen mit dem Kupferatom durch eine Polysulfidkette verbunden sein könnten, obwohl er die Verbindung aus gelbem Schwefelammonium darstellte und für dieses nach den Arbeiten von J. Fritzsche[4]) und P. Sabatier[5]) bestimmte Formeln mit Mehrfachschwefelbindungen aufgestellt worden waren.

So haben zum Beispiel die obengenannten Forscher (l. c.) kristallisierte Ammoniumpolysulfide erhalten von der Zusammensetzung: $(NH_4)_2S_4$, $(NH_4)_2S_5$ und $(NH_4)_2S_7$ (Fritzsche) oder $(NH_4)_2S_8$ (Sabatier). Diese Verbindungen waren allerdings nur wenig beständig und die Analysen lieferten nur annähernd auf die Formeln stimmende Resultate.

Später nahm W. P. Bloxam[6]) die Untersuchung der Ammoniumpolysulfide wieder auf und er fand, dass man bei der Einwirkung von Schwefel auf Schwefelammonium nicht die nach den angewandten Mengen zu erwartenden Verbindungen: Disulfid $(NH_4)_2S_2$ und Trisulfid $(NH_4)_2S_3$ erhält, sondern statt dessen Gemische von Monosulfid mit Tetrasulfid $(NH_4)_2S_4$ und Pentasulfid $(NH_4)_2S_5$. Dieses Resultat bestätigte Fritzsche in-

[1]) Ann. d. Chemie 128, 180. [2]) Journ. chem. Soc. 18, 94.
[3]) Ann. d. Chemie 141, 350. [4]) Journ. pr. 24, 460, 32, 313.
[5]) Ann. de chem. (5) 22, 73.
[6]) Journ. chem. Soc. 67, 277—309. Chem. Zentralblatt 95/I, 946.

sofern, als es auch ihm nicht gelang, ein Di- oder Trisulfid kristallisiert zu erhalten.

Neuerdings vertritt F. W. Küster[1]) die Ansicht, dass das Natriumsalz des Vierfachschwefelwasserstoffs Na_2S_4 den wesentlichen Bestandteil der Natriumpolysulfidlösung ausmache.

Für die Existenz eines Zweifachschwefelwasserstoffs H_2S_2 sprechen nur die in der organischen Chemie auftretenden Disulfide von dem Typus R-S-S-R, welche durch gelinde Oxydation der Mercaptane entstehen.

Es schien nun nach den vorstehenden, teilweise negativen Resultaten wünschenswert, von neuem zu versuchen, ob nicht unter abgeänderten Bedingungen auch anorganische Disulfide oder Trisulfide erhalten werden können. Da aber die Alkalisulfide nach den bisherigen Erfahrungen sehr unbeständig sind, so mussten statt ihrer die entsprechenden Schwermetallverbindungen aufgesucht werden.

Ich fand, dass man diese leicht erhält, wenn man zu überschüssiger Ammoniumpolysulfidlösung von bestimmter Bereitungsweise die betreffenden Chloride oder Sulfate in der Kälte allmählich zusetzt und dann das Gemisch längere Zeit bei niederer Temperatur verweilen lässt.

Es entsteht so zum Beispiel das schon obenerwähnte, rote Polysulfid des Kupfers, aber auch Platin, Iridium, Palladium, Gold, Thallium und in beschränktem Masse Wismut sind, wie ich fand, unter diesen Bedingungen imstande, wohlcharakterisierte, gut kristallisierende Polysulfide zu liefern, denen nach meinen Analysen folgende Formeln zukommen: AuS_3NH_4; CuS_4NH_4; $PtS_{15}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$; $IrS_{15}(NH_4)_3$; $PdS_{11}(NH_4)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$; Tl_2S_5 und $Bi_2S_{14}O_6N_4H_{16}$.

Demnach existieren also Schwermetallsalze des Drei-, Vier- und Fünffachschwefelwasserstoffs, die je nach der Natur des zugesetzten Schwermetallsalzes aus ein und derselben Ammoniumpolysulfidlösung auskristallisieren.

Sonach übt wohl das Metall eine bestimmende Wirkung

---

[1]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1901, 121—126.

auf die sich bildende Polysulfidgruppe aus. Es wechselt die Anzahl der Schwefelatome, die sich zu einer Kette vereinigen und es sind Ketten mit drei, vier und fünf Schwefelatomen wohl existenzfähig.

Einige Derivate solcher Schwefelketten sind den Monosulfiden an Kristallisierbarkeit und wohl auch an Stabilität weit überlegen.

So liefert zum Beispiel das Platin beim Behandeln mit Mehrfach-Schwefelammonium die sehr schön kristallisierende und beständige Verbindung: $PtS_{15}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$, gibt man dagegen zu einer wässerigen Lösung Einfach-Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff, so erhält man nur amorphe, kaum definierbare Fällungen, deren Zusammensetzung, wie später gezeigt werden soll, auf keine einfache Formel stimmt. Aehnlichen Erscheinungen begegnet man wieder beim Gold. Auch hier sind die Monosulfide nur schlecht charakterisierte Verbindungen, während das von mir hergestellte Auroammoniumsalz des Dreifachschwefelwasserstoffs AuS_3NH_4 schön kristallisiert und relativ beständig ist.

Sehr interessant sind die optischen Erscheinungen, welche bei der von mir neu aufgefundenen Klasse von Schwermetallammoniumpolysulfiden auftreten. Im Gegensatz zu den vollkommen undurchsichtigen Sulfiden der obengenannten Metalle bewirken nämlich die Polysulfidammoniumsalze eine nur auswählende, nicht vollständige Lichtabsorption.

Die Kupferverbindung CuS_4NH_4 besteht aus schön rot gefärbten Prismen mit paralleler Auslöschung und schönem Pleochroismus; parallel der Kante sind die Schwingungen rot, senkrecht dazu orange. Das Platinsalz besteht aus roten, gerade auslöschenden, rhombischen Pyramiden; die Goldverbindung ist gelb und parallel auslöschend. Auch bei dem Iridium- und Palladiumpolysulfid tritt rotes Licht durch die sehr schön entwickelten Kristalle hindurch.

Es entstand nun die Frage, ob der Grund dieser Lichtdurchlässigkeit in der nur halbseitigen Schwefelmetallbindung (vergl. die obigen Formeln), oder in den Mehrfachschwefel-

ketten, also in der grösseren Anzahl von Schwefelatomen im Molekül, zu suchen sei.

Zur Entscheidung mussten Fälle aufgesucht werden, in denen Schwermetall wie auch Ammonium ohne Polysulfidkette nur mit einfacher Schwefelbindung in demselben Molekül enthalten sind.

Da aus dem Monosulfid NH_4HS trotz zahlreicher Versuche mit den schon oben erwähnten Metallen: Platin, Gold, Palladium, Iridium und Kupfer keine kristallisierten Verbindungen erhalten werden konnten, so griff ich zurück auf die älteren Arbeiten von K. A. Hofmann[1]) und O. F. Wiede über die Amminothiokarbonate, bei denen Metall und Ammonium zugleich an Thiokohlensäure gebunden sind.

Die Anwesenheit von Kohlenstoff im Molekül konnte die Durchsichtigkeit nicht herabmindern; denn Schwefelkohlenstoff selbst ist bekanntermassen farblos und vollkommen durchsichtig.

Auch sind die Thiokarbonate der Alkalien und des Ammoniums sehr ähnlich den entsprechenden Polysulfiden, nämlich gelb bis rotgelb gefärbt.

Das Ergebnis der Fortsetzung dieser Arbeiten von K. A. Hofmann und O. F. Wiede war nun, dass die Thiokarbonate von Kupfer und Kobalt, trotzdem sie prachtvoll kristallisieren und sehr schönen Glanz zeigen, vollkommen undurchsichtig sind; nur ein Doppelsalz von Cuprothiokarbonat mit Cyankalium bildet hievon eine Ausnahme.

Demnach ist es also erwiesen, dass die Lichtdurchlässigkeit bei den Ammoniumpolysulfiden von Kupfer, Gold, Platin, Palladium und Iridium nicht auf der teilweisen Bindung des Schwefels an Ammoniak beruht; denn solche Bindungen sind auch in den undurchsichtigen Thiokarbonaten, zum Beispiel $CuS-C\overset{=S}{\underset{-SNH_4}{}}$, vorhanden.

Zum Unterschied aber von diesen enthalten die Polysulfide Mehrfachschwefelketten und diesen ist die nur auswählende Lichtabsorption der von mir hergestellten, neuen Schwermetallverbindungen zuzuschreiben.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 11, 379 (1896), 14, 263 (1897).

Im folgenden experimentellen Teil ist das Material in drei Abschnitten angeordnet, nämlich:

I. Polysulfide der Schwermetalle . . . pag. 13—23
a) Cuproammoniumtetrasulfid . . . . . „ 13
b) Platiniammoniumtripentasulfid . . . . „ 15
c) Iridiumammoniumtripentasulfid . . . „ 17
d) Auroammoniumtrisulfid . . . . . „ 18
e) Palladiumammoniummonodipentasulfid . „ 19
f) Thalliumpentasulfid . . . . . „ 20
g) Wismutverbindung . . . . . „ 21
h) Aurisulfid . . . . . „ 22

II. Thiokarbonate der Schwermetalle . . „ 23—39
a) Cuproammoniumthiokarbonat . . . . „ 27
b) Einwirkungsprodukt von Natriumbisulfit auf Cuproammoniumthiokarbonat . . . „ 28
c) Doppelsalz aus Cuproammoniumthiokarbonat und Cyankalium . . . . . „ 29
d) Cuprokaliumsalz der Trithiokohlensäure „ 30
e) Einwirkungsprodukt von Natriumbisulfit auf Kobaltitriamminthiokarbonat . . . „ 32
f) Einwirkungsprodukt von Kaliumbisulfit auf Kobaltitriamminthiokarbonat . . . „ 33
g) Einwirkungsprodukt von Ammoniumthiokarbonat auf Pentaminchloropurpureokobaltchlorid . . . . . „ 35
h) Einwirkungsprodukt von Ammoniumthiokarbonat auf Reisets 1. Chlorid . . . „ 37

III. Abnorme Verbindungen des Nickels „ 39—46
a) Darstellung der ammoniakalischen Nickelcyanürlösung . . . . . „ 41
b) Nickelcyanürbenzolammoniak . . . . „ 42
c) Nickelcyanüranilinammoniak . . . . „ 43
d) Nickelcyanürphenolammoniak . . . . „ 44
e) Nickelcyanürthiophenammoniak . . . „ 45

Experimenteller Teil.

Polysulfide von Schwermetallen.

I. Cuproammoniumsalz des Vierfachschwefelwasserstoffs.

Die von Gescher[1]) für das schon eingangs erwähnte rote Polysulfid des Kupfers angenommene, sehr unwahrscheinliche Formel $2CuS_3 \cdot (NH_4)_2S$ veranlasste mich, die Verbindung herzustellen und nochmals zu analysieren.

Ich verfuhr dabei unter Anlehnung an die übrigens treffliche Vorschrift Geschers (l. c.) folgendermassen:

Konzentriertes Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt; dann gibt man das gleiche Volumen Ammoniak zu und versetzt einen Teil der so erhaltenen Schwefelammoniumlösung so lange bei ca. 30° mit Schwefel, bis ein Teil desselben ungelöst zurückbleibt. 30 ccm dieser Ammoniumpolysulfidlösung vermischt man mit 35 ccm der Lösung des normalen Schwefelammoniums und setzt unter fortwährendem Umschütteln vorsichtig von einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung zu, bis ein eben bleibender, roter Niederschlag entsteht. Man filtriert so schnell als möglich ab und lässt das klare, prachtvoll rot gefärbte Filtrat in einem gut verschlossenen Kolben an einem kühlen Ort (nicht unter Eiskühlung) ungefähr 24 Stunden stehen.

Es scheiden sich in grosser Menge sehr schön rot gefärbte, glänzende Kristalle, frei von jeglicher Verunreinigung, aus. Die Kristalle werden rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol und absolutem Aether gewaschen und auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und Aetznatron getrocknet.

Ich erhielt so ein vollkommen einheitliches Präparat, bestehend aus prachtvoll rot gefärbten dichroitischen

[1]) Annalen 141, 350.

Prismen; die Schwingungen parallel der Prismenkante sind rot, senkrecht dazu orange; die Auslöschungsrichtung ist parallel.

Schwefel wurde nach Carius, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 150° während 5 Stunden, oxydiert; zur Ammoniakbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure zersetzt, dann mit 10% Natronlauge destilliert und das Ammoniak in bekannter Weise titriert; das ausgeschiedene Schwefelkupfer wurde als Kupferoxyd zur Wägung gebracht; in einer anderen Portion wurde das Kupfer einfach durch Glühen unter Luftzutritt bis zur Gewichtskonstanz als Kupferoxyd bestimmt.

Mit konzentrierter Kalilauge gibt die Substanz zunächst eine gelbbraune Lösung, die jedenfalls die Verbindung CuS_4K enthält; nach etwa 10 Minuten jedoch zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von schwarzem Schwefelkupfer.

Konzentriertes Ammoniak gibt beim Erwärmen zunächst eine gelbrote Lösung, die sich aber nach längerem Stehen zersetzt unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelkupfer; konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure zerstören in der gleichen Weise.

Vermischt man die Substanz mit gleichen Gewichtsteilen von reinem Cyankalium oder Rhodankalium und gibt noch 20 ccm Wasser zu, so erhält man nach etwa 12 stündigem Stehen gelb gefärbte Lösungen, die sich aber bald zersetzen.

Absoluter Alkohol löst erst nach längerem Stehen Spuren des Salzes auf; in absolutem Aether ist die Substanz vollkommen unlöslich.

0,1150 g Sbst. 0,5008 g $BaSO_4$; 0,0978 g Sbst. 0,4338 g $BaSO_4$;
0,1454 g Sbst. 0,01258 g NH_3, 0,0538 g CuO;
0,0732 g Sbst. 0,00612 g NH_3;
0,1066 g Sbst. 0,0399 g CuO.

CuS_4NH_4:

	Berechnet	Gefunden
Cu	30,31%	29,90; 29,56%
S	61,09%	60,92; 59,81%
NH_4	8,59%	8,65; 8,36%.

Die Verbindung ist offenbar aufzufassen als das Cuproammoniumsalz des Tetraschwefelwasserstoffs. Zur Feststellung der Tatsache, dass hier das Kupfer wirklich in der einwertigen Form vorliegt, wurde die Substanz in einer Kohlensäureatmosphäre mit konzentrierter Salzsäure gelöst, darauf mit konzentriertem Ammoniak versetzt und so eine grünlich gefärbte Lösung erhalten, die sich erst nach längerem Stehen an der Luft blau färbte. Auch hier tritt die Tendenz des Kupfers, bei Verbindungen mit Schwefel in die einwertige Form überzugehen, deutlich hervor. Aehnlichen Erscheinungen begegnet man bei den weiter unten zu beschreibenden Cuproammonium- bezw. Cuprokaliumsalzen der Trithiokohlensäure von der Zusammensetzung CS_3CuNH_4 und CS_3CuK.

Das dem Ammoniumsalz entsprechende Kaliumsalz herzustellen, ist mir nicht gelungen. Das Gemisch von Kaliumpolysulfidlösung und normalem Schwefelkalium nimmt zwar ammoniakalische Kupfersulfatlösung in beträchtlicher Menge mit gelbbrauner Farbe auf und es entsteht hier in Lösung aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbindung CuS_4K; aber bald trübt sich die klare Flüssigkeit und in wenigen Minuten hat sie sich vollständig zersetzt unter Abscheidung von schwarzem Schwefelkupfer.

II. Platiniammoniumpolysulfid.

Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man in eine Lösung von Mehrfachschwefelammonium, die in der oben angegebenen Weise dargestellt wurde, unter fortwährendem Umschütteln vorsichtig etwa 10%ige Platinchloridlösung ein. Zunächst erhält man eine intensiv dunkelrot gefärbte, klare Lösung; man fährt nun mit dem Zusatz von Platinchloridlösung noch so lange fort, bis ein eben bleibender, rötlicher Niederschlag entstanden ist, filtriert rasch ab und lässt das purpurrot gefärbte Filtrat in einem gut verstopften Kolben zwei bis drei Tage bei ca. 5° stehen. Es scheiden sich dann allmählich prachtvoll glänzende, rot gefärbte Kristalle aus. Man saugt diese rasch ab, wäscht sie zweimal mit der überstehenden Flüssigkeit, dann mit Schwefel-

kohlenstoff, um eventuell vorhandenen Schwefel zu entfernen und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure während mehrerer Stunden.

Man erhält so ein vollkommen reines, einheitliches Präparat, bestehend aus rhombischen Prismen mit Pinakoidflächen, domatischen Endflächen und Basis; die Auslöschungsrichtung ist parallel den Längsseiten.

In Alkohol löst sich die Substanz mit gelbroter Farbe, in Aether ist sie unlöslich.

Schwefel wurde nach Carius, Stickstoff nach Dumas und Platin durch Glühen der Substanz bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

0,1158 g Sbst. 0,5500 g $BaSO_4$;
0,1102 g Sbst. 0,5202 g $BaSO_4$;
0,1014 g Sbst. 0,0262 g Pt;
0,0590 g Sbst. 0,0152 g Pt;
0,0838 g Sbst. 3 ccm N, 19°, 713 mm.

$PtS_{15}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26,04 %	25,83; 25,76 %
S	64,30 %	64,81; 65,21 %
N	3,75 %	3,86 %.

Wie oben angegeben, entsteht diese Verbindung durch Einwirkung von Platinchlorid (H_2PtCl_6) auf Ammoniumpolysulfidlösung. Diese enthält nach der geläufigen Ansicht das Pentasulfid $(NH_4)_2S_5$, dessen Schwefelketten die Chloratome des Platinchlorids ersetzen, wobei aber nicht das einfache Platinpentasulfid $Pt{=}S_5{=}S_5$, sondern das Ammoniumsalz der Säure entsteht, dessen Struktur am klarsten durch die Formel

$$Pt{=}S_5{-}S_5{-}NH_4{-}S_5{-}NH_4 \cdot 2H_2O$$

ausgedrückt wird.

Interessant ist die sich hier aufdrängende Tendenz des vierwertigen Platins, trotz der komplizierten negativen Reste, doch

noch wie in den einfachen Fällen der Platinchloridchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 u. s. w. als Zentralatom einer Säure zu wirken.

III. Iridiumammoniumpolysulfid.

Zu Ammoniumpolysulfidlösung setzt man unter fortwährendem Umschütteln so lange eine nicht zu konzentrierte, wässerige Iridiumchloridlösung, bis die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe angenommen hat und eine eben bleibende Trübung entstanden ist. Dann lässt man, ohne abzufiltrieren, mehrere Monate bei ca. 5° im verschlossenen Kolben stehen. Man beobachtet nach dieser Zeit, dass sich in beträchtlicher Menge gelbe Flocken, daneben aber auch Kristalle ausgeschieden haben.

Durch Schlämmen kann man die Kristalle sehr leicht von den Flocken trennen; man wäscht danach mehrere Male mit Schwefelkohlenstoff, dann mit absolutem Alkohol. Die 3—4 mm grossen, dunkelrotbraunen Kristalle kann man auf mechanischem Wege leicht von den in geringer Menge ausgeschiedenen, orangefarbenen Kristallplättchen trennen.

Herr Dr. Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, die Kristalle zu messen; er schreibt darüber:

„Grosse, oktaëdrische Kristalle, welche wegen vielfacher Unregelmässigkeit der Flächen keine genaue Messung zulassen.

Tetragonal: $a : b = 0{,}915 : 1$

Beobachtete Flächen: $o = (111)$; $c = (001)$

Winkeltabelle:	Beobachtet	Berechnet
$c : o = (001) : (111)$	52° 18′	
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	68° 24′	68° 02′

keine Spaltbarkeit.

In dünnen Schichten scheinen die Kristalle rot durch und zeigen senkrecht zu der Axe geschliffen zwischen gekreuzten Nikols im konvergenten Licht ein dunkles Kreuz.“

Schwefel wurde nach Carius, Stickstoff nach Dumas und Iridium durch Glühen der Substanz bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

0,1102 g Sbst. 0,0283 g Ir;
0,1982 g Sbst. 0,0521 g Ir;
0,1702 g Sbst. 0,8148 g $BaSO_4$;
0,1052 g Sbst. 5 ccm N, 14°, 720 mm;
0,0730 g Sbst. 3,5 ccm N, 13°, 713 mm.

$IrS_{15}(NH_4)_3$:

	Berechnet	Gefunden
Ir	26,51 %	26,29; 25,68 %
S	66,05 %	65,74 %
N	5,78 %	5,31; 5,29 %.

An dem inneren Aufbau dieser Verbindung kann kein Zweifel bestehen; das Iridium fungiert hier, wie in zahlreichen anderen Fällen als dreiwertiges Element, das durch Vermittlung von drei Pentasulfidketten drei Ammoniumgruppen bindet, entsprechend der Formel

$$\mathrm{Ir}\begin{matrix}-S_5-NH_4\\-S_5-NH_4\\-S_5-NH_4.\end{matrix}$$

IV. Goldammoniumpolysulfid.

Zur Darstellung trägt man Goldchloridlösung (1 : 10) in Ammoniumpolysulfidlösung ein. Die Flüssigkeit färbt sich tiefdunkelbraun und bald entsteht ein feiner, gelber Niederschlag; man setzt nun noch etwas Goldchloridlösung zu und lässt dann im verschlossenen Kolben, ohne abzufiltrieren, mehrere Tage bei ca. 5° ruhig stehen. Man erhält alsdann kleine, glänzende Kristalle, die durch Absaugen, Waschen mit der überstehenden Flüssigkeit, dann mit Schwefelkohlenstoff und Aether vollkommen rein erhalten werden. Es sind vollkommen einheitliche, gelbe, parallel auslöschende, flache, rhombische Prismen.

Schwefel, Stickstoff und Metall wurden in der bekannten Weise bestimmt.

0,1084 g Sbst. 0,2460 g $BaSO_4$;
0,1280 g Sbst. 0,0816 g Au;
0,1156 g Sbst. 4,3 ccm N, 14°, 710,9 mm.

AuS_3NH_4:

	Berechnet	Gefunden
Au	63,32 %	63,75 %
S	30,88 %	31,16 %
N	4,50 %	4,09 %.

Zwar lässt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob hier eine Auri- oder eine Auro-Verbindung vorliegt; aber die sonst gegen Goldchlorid sich äussernde, reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs lässt annehmen, dass das Gold auch in diesem Falle einwertig auftritt und als Auro-Atom eine dreifache Schwefelkette hält, die ihrerseits noch die Ammoniumgruppe bindet im Sinne der Formel:

$$Au — S_3 — NH_4.$$

V. Palladiumammoniummonodipentasulfid.

Zur Darstellung gibt man zu Ammoniumpolysulfidlösung eine Lösung von Palladiumchlorürchlorkalium, bis eine ebenbleibende Trübung entsteht, filtriert ab und lässt mehrere Wochen lang bei ca. 5° stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Sprit und Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

So erhielt ich kugelig vereinte, feine, stark glänzende Nädelchen mit gelbroter Oberflächenfarbe.

0,1222 g Sbst. 0,0256 g Pd; 0,6282 g $BaSO_4$;
0,1180 g Sbst. 0,6046 g $BaSO_4$;
0,1222 g Sbst. 5,6 ccm N, 14°, 722 mm.

$PdS_{11}(NH_4)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Pd	21,04 %	20,95 %
S	70,01 %	70,35; 70,59 %
N	5,57 %	5,11 %.

Vergleicht man nach dem Aeusseren dieses Polysulfid mit dem Natriumsulfopalladat PdS_3Na_2 von Schneider,[1]) so fällt auf,

[1]) Pog. Ann. 141, 519.

dass dieses fast undurchsichtig, rötlich bleigrau und viel dunkler gefärbt ist, wie jenes. Durch Steigerung der Anzahl der Schwefelatome des Moleküls wird also die Lichtabsorption vermindert und die Färbung aufgehellt.

VI. Thalliumpentasulfid.

Zur Darstellung trägt man in eine gesättigte Ammoniumpolysulfidlösung so lange Thalliumchlorürlösung ein, bis ein reichlicher, grüner Niederschlag entstanden ist. Dann lässt man, ohne zu filtrieren, im verschlossenen Kolben mehrere Tage lang bei ca. 5° stehen. Die ausgeschiedenen, glänzenden Kristalle werden abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen, dann im Vakuum über Schwefelsäure mehrere Stunden getrocknet.

So erhält man vollkommen einheitliche, schwarze, glänzende, undurchsichtige, kurzprismatische Kristalle.

Schwefel wurde nach Carius, Thallium als Jodür nach Baubigny[1]) bestimmt.

0,1208 g Sbst. 0,2580 g $BaSO_4$;
0,1018 g Sbst. 0,2154 g $BaSO_4$;
0,1090 g Sbst. 0,1282 g TlJ, 0.2306 g $BaSO_4$;
0,2112 g Sbst. 0,2441 g TlJ.

Tl_2S_5:

Berechnet	Gefunden
Tl 71,83 %	71,23; 72,52 %
S 28,17 %	29,04; 29,05; 29,33 %.

Es liegt kein Grund vor, die Formel Tl_2S_5 auf mehrwertiges Thallium zurückzuführen, obwohl man gut charakterisierte Sulfide mit dreiwertigem Thallium kennt,[2]) wie z. B. das Kaliumsulfothalliat TlS_2K (dunkelcochenillerotes Kristallpulver); aber diese Verbindungen entstehen beim trockenen Zusammenschmelzen

[1]) Compt. rend. 113, 544 (1891).

[2]) R. Schneider, Journ. f prakt. Chem. (2), 2, 168, 9, 209, 10, 55.

von Thalliumsalzen mit Alkalikarbonaten und Schwefel, nicht bei gewöhnlicher Temperatur und in wässeriger Lösung, wie das oben beschriebene Sulfid Tl_2S_5. Dieses fasse ich lediglich als das Thallosalz des Fünffachschwefelwasserstoffs auf:

$$Tl - S_5 - Tl.$$

VII. Wismutverbindung.

Wesentlich anders als bei den bisher erwähnten Metallen verläuft die Einwirkung von Wismutchlorid auf Ammoniumpolysulfid. Verwendet man eine wässerige Lösung, so entsteht nur das bekannte Sulfid Bi_2S_3 neben freiem Schwefel. Gibt man aber zu einer absolut alkoholischen Ammoniumpolysulfidlösung unter Umschütteln allmählich eine Lösung von Wismutchlorid in absolutem Alkohol, so dass schliesslich das Polysulfid noch im Ueberschuss bleibt, dann erhält man nach mehreren Stunden bei ca. 5° glänzend schwarze, vollkommen undurchsichtige Kristalle von kurzprismatischem Habitus. Nach dem Absaugen wurde diese Substanz mit absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

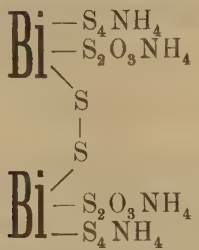
0,1802 g Sbst. 0,0900 g Bi_2S_3, 0,5582 g $BaSO_4$;
0,1818 g Sbst. 0,5662 g $BaSO_4$;
0,2508 g Sbst. 0,0372 g H_2O, kein CO_2;
0,1386 g Sbst. 6,8 ccm N, 10°, 713,5 mm.

$Bi_2S_{14}O_6N_4H_{16}$:

	Berechnet	Gefunden
Bi	40,33 %	40,58 %
S	43,41 %	42,53; 42,76 %
N	5,43 %	5,51 %
H	1,54 %	1,64 %.

Da weder Chlor noch Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, so lässt sich annehmen, dass die Verbindung Sauerstoff

in Form von Thiosulfatresten enthält, woraus die Konstitution im folgenden Sinne abgeleitet werden kann:



Diese Formel ist berechtigt, wenn man bedenkt, dass aus Polysulfiden bei Einwirkung von Sauerstoff der Luft Thiosulfate entstehen und dass diese, wie bekannt, mit Wismutsalzen sehr beständige Verbindungen liefern.

VIII. Aurisulfid.

Um festzustellen, ob auch unter anderen, als den bei Herstellung von Auroammoniumsalz des Dreifachschwefelwasserstoffs angewandten Bedingungen nicht doch ein Aurisulfid erhalten werden kann, wurde Goldchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt und zwar in absolut alkoholischer Lösung, da bei Gegenwart von Wasser bekanntlich[1]) Aurosulfid oder Auro-Aurisulfid erhalten worden ist. Ich fand, dass auf Zusatz von trockenem, in Aether gelöstem Schwefelwasserstoff zur Aether-Goldchloridlösung ein dunkelbrauner Niederschlag ausfällt, der nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff, absolutem Aether und Trocknen im Vakuum ziemlich genau die Zusammensetzung des Aurisulfids besitzt.

0,1488 g Sbst. 0,1200 g Au, 0,2360 g $BaSO_4$;
0,1098 g Sbst. 0,0879 g Au, 0,1734 g $BaSO_4$.

Au_2S_3:

	Berechnet	Gefunden
Au	80,40 %	80,64; 80,04 %
S	19,61 %	21,68; 21,78 %.

[1]) Berzelius, Gmelin-Krant, 6. Aufl., III, 1013. Levol, Ann. chim. (3) 30, 356.

Ein Versuch, auf ähnlichem Wege das Platinisulfid herzustellen, hatte nur wenig günstigen Erfolg. Zwar fällt beim Sättigen von absolut alkoholischer Platinchloridlösung mit trockenem Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag aus, der sich durch Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwefel befreien lässt, aber dennoch stimmten die Analysen nur annähernd auf die Formel:

$$PtS_3H_2.$$

Es ist überhaupt beachtenswert, dass die Elemente Kupfer, Platin, Gold, Iridium und Palladium beim Fällen ihrer Lösung mit Schwefelwasserstoff nur schlecht charakterisierbare, dunkle, amorphe Sulfide liefern, während bei Anwesenheit von gelbem Schwefelammonium die kristallisierten, durchsichtigen und schön gefärbten Metallammoniumpolysulfide entstehen.

Amminothiokarbonate von Schwermetallen.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Vor mehreren Jahren hat K. A. Hofmann[1]) in Gemeinschaft mit O. F. Wiede gefunden, dass durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf ein stark ammoniakalisches Gemisch der Sulfate oder Chloride gewisser Schwermetalle, also durch eben erst entstehendes Ammoniumthiokarbonat sehr gut kristallisierte und darum auch relativ beständige Verbindungen erhalten werden können.

Wahrscheinlich ist hier der verhältnismässig langsame Verlauf der Reaktion günstig für die Abscheidung der Substanzen in kristallisiertem Zustande.

Von diesen Ammoniumthiokarbonaten zeichnen sich durch Schönheit der Farbe und Kristallisation besonders aus: Das glänzend schwarze Kobaltiammin $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$, das analoge

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 11, 379 (1896).

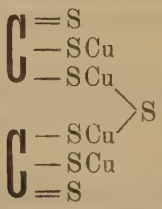
Ferrisalz $C_2S_7Fe_2(NH_3)_6 \cdot 2H_2O$, das purpurrote Nickelammin $CS_3Ni(NH_3)_3$, ein in roten Prismen kristallisierendes Platinsalz $CS_3Pt(NH_3)_2 + H_2O$ und das metallisch grünglänzende Kupfersalz CS_3CuNH_4, früher $CS_3Cu \cdot NH_3$; ferner sei hier der Vollständigkeit halber noch das lachsfarbene Zinksalz $CS_3Zn(NH_3)_2$ erwähnt.

Auffallend ist es nun, dass es nach dem Verfahren von Hofmann und Wiede gelang, sehr gut kristallisierende, wohlcharakterisierte Amminothiokarbonate herzustellen, während die Thiokarbonate der Schwermetalle nach den früheren Untersuchungen nur amorphe, leicht zersetzliche Niederschläge bildeten.

Es lag deshalb der Gedanke nahe, aus den verhältnismässig leicht zu gewinnenden Amminothiokarbonaten durch Entzug von Ammoniak kristallisierte Thiokarbonate herzustellen.

Dazu stehen nun zwei Wege offen; entweder behandelt man das als Ausgangsmaterial verwendete Amminothiokarbonat mit starker Essigsäure, oder besser mit einer konzentriert wässerigen Lösung von Natriumbisulfit in Eiskälte; dabei wird dann das Ammoniak vollständig entzogen, aber es wird auch die Hälfte der Thiokohlensäure zersetzt.

Mir ist es in der Tat gelungen, in dem Kupfersalz CS_3CuNH_4 durch Behandeln mit konzentriert wässerigem Natriumbisulfit in der Eiskälte die Ammoniumgruppen in zwei Molekülen durch den Cuprisulfidrest $\rangle Cu_2S$ zu ersetzen und so eine gut kristallisierte, beständige Verbindung von der Zusammensetzung:



zu erhalten. Das Zustandekommen des Sulfidrestes $\rangle Cu_2S$ ist zurückzuführen auf den durch Natriumbisulfit und die zur Hälfte ihrer Menge zerstörte Thiokohlensäure gebildeten Schwefel.

Weiterhin zeigte sich, dass das normale Cuprothiokarbonat CS_3Cu_2 einem unter Anwendung von reinem Cyankalium hergestellten Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$CS_3Cu_2 \cdot 2KCN + 2H_2O$$ zu Grunde liegt.

K. A. Hofmann hat die Kupferverbindung früher (l. c.) als das Cuprisalz der Trithiokohlensäure mit einem Molekül Ammoniak CS_3CuNH_3 angesprochen. Diese Formel ist jedoch nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit unhaltbar geworden; denn es ist mir gelungen, die der Ammoniakverbindung entsprechende Kaliumverbindung herzustellen, welche die Zusammensetzung CS_3CuK besitzt und zweifellos als das Cuprokaliumsalz der Trithiokohlensäure aufzufassen ist. Daraus geht hervor, dass in der obenerwähnten, sehr ähnlichen Verbindung das analoge Cuproammoniumsalz vorliegt von der Zusammensetzung CS_3CuNH_4.

Das Kupfer hat, wie in den natürlich vorkommenden Sulfiden, so auch in den Thiokarbonaten, die ausgesprochene Tendenz, in die Cuproform überzugehen.

Aus den oben mitgeteilten Tatsachen geht ohne weiteres hervor, dass die Thiokarbonate des Kupfers relativ beständig sind und auch eine Umsetzung mit wässerig gelösten Reagentien vertragen, ohne dabei, wie man hätte vermuten können, sofort zu Schwefelkupfer abgebaut zu werden.

Meine Versuche, in den Verbindungen von dem Typus $CS_3Cu\overset{I}{Me}$ das Ammonium beziehungsweise das Kalium durch einwertiges Kupfer zu ersetzen und so ein normales Salz der Trithiokohlensäure von der Zusammensetzung CS_3Cu_2 herzustellen, blieben ohne Erfolg. Ich behandelte zu diesem Zweck das Cuproammoniumsalz mehrere Wochen hindurch mit konzentriert ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, konnte aber zuletzt nur die vollständige Zersetzung des Ausgangsmateriales unter Bildung von Schwefelkupfer feststellen.

Die reinen Thiokarbonate der Schwermetalle von dem Typus $\overset{I}{Me}_2CS_3$ oder $\overset{II}{Me}CS_3$ scheinen also unbeständig zu sein. Will man relativ beständige, gut kristallisierte Verbindungen erhalten,

so ist es unbedingt notwendig, dass die Thiokarbonate der Schwermetalle entweder mit Ammoniak, oder, wie bei den Kupferverbindungen gezeigt wurde, mit Cyankalium oder dem Cuprisulfidrest $\rangle Cu_2S$ zu einem Komplex verbunden werden. Ferner wird die Beständigkeit und wohl auch die Kristallisationsfähigkeit vermehrt, wenn an Stelle eines einwertigen Metallatomes die Ammoniumgruppe oder ein Kaliumatom treten und Verbindungen entstehen von dem Typus $\overset{I}{Me}KCS_3$ oder $\overset{I}{Me}NH_4CS_3$.

Eine ähnliche Beständigkeit wie der Kupferverbindung kommt auch der eingangs erwähnten Kobaltverbindung $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ zu, wie aus den früheren Arbeiten K. A. Hofmanns (l. c.) hervorgeht.

Durch Behandeln dieser Verbindung mit Kaliumbisulfit in der Eiskälte stellte K. A. Hofmann[1]) eine Verbindung her von der Zusammensetzung $CS_2OCoO \cdot SO_2H \cdot 2K_2SO_3 + 3H_2O$ und mir ist es gelungen, das bis auf den Wassergehalt vollkommen analog zusammengesetzte Natriumsalz

$$CS_2OCoO \cdot SO_2H \cdot 2Na_2SO_3 + 4H_2O$$

durch Anwendung von konzentriert wässerigem Natriumbisulfit in der Eiskälte zu gewinnen.

Eigentlich hätte man erwarten sollen, dass ein Salz entsteht, welches ähnlich der unter denselben Bedingungen hergestellten Kupferverbindung zusammengesetzt ist.

In Anbetracht der komplizierten Zusammensetzung ist es auffallend, dass die Kobaltthiokarbonatsulfitverbindung aus reinem, warmem Wasser, worin sie sich mit tiefbrauner Farbe löst, umkristallisiert werden kann.

Spezielle, physikalische Versuche ergaben, dass das Kobalt in diesem Salze als dreiwertiges Atom mit den sauren Gruppen zusammenhängt und daraus erhellt auch die auffallend grosse Tendenz dieses Metalles, mit den verschiedenartigsten Resten Komplexe zu bilden, deren einfachste Vertreter in dem Kobalticyankalium $Co(CN)_6K_3$ und dem Kobaltikaliumnitrit $Co(NO_2)_6K_3$ wohlbekannt sind.

---

[1]) Berichte 36, 1148 (1903).

Experimenteller Teil.

A. Kupferverbindungen.

I. Methode zur Darstellung von Cuproammoniumthiokarbonat.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der folgenden Verbindungen diente mir das Cuproammoniumthiokarbonat CS_3CuNH_4.

K. A. Hofmann und O. F. Wiede[1]) stellten dasselbe her aus konzentriert salzsaurer Kupferchlorürlösung, 10 % Ammoniakwasser und Schwefelkohlenstoff.

Von grösster Wichtigkeit für die Darstellung ist es nun, dass man mit einem starken Ueberschuss von konzentriertem Ammoniak arbeitet; auch ist es unerlässlich, die Flüssigkeit fortwährend gut zu kühlen und alle zwei bis drei Stunden kräftig durchzuschütteln.

Ich erhielt nun eine sehr gute Ausbeute auf folgende Weise:[2])

20 g Kupferchlorür werden in der eben nötigen Menge rauchender Salzsäure gelöst. Dann gibt man unter guter Eiskühlung und fortwährendem Umschütteln 500 ccm konzentrierten Ammoniaks zu und hierauf 55 g Schwefelkohlenstoff. Man schüttelt nun von Zeit zu Zeit kräftig durch und sorgt fortwährend für gute Eiskühlung. Nach drei Tagen entsteht dann ein braunroter Kuchen und nach weiteren zwei Tagen scheiden sich in reichlicher Menge die lebhaft grün glänzenden, trapezoiden Täfelchen dieses ausgezeichnet schönen Thiokarbonates ab, während die überstehende Flüssigkeit eine intensiv rotbraune Farbe angenommen hat. Die Flüssigkeit färbt die Haut intensiv braun. Durch Dekantieren, Abspülen mit 10 % Ammoniakwasser, dann mit 96 % Alkohol und Aether erhält man das Präparat vollständig rein. Zum Schluss trocknet man dann noch im Vakuum über Schwefelsäure während 24 Stunden.

20 g Kupferchlorür lieferten auf diese Weise 20 g reines Cuproammoniumthiokarbonat.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **11**, 379 (1896).

[2]) B. B. Hofmann u. Höchtlen **36**, 1146.

II. Einwirkungsprodukt von Natriumbisulfit auf CS_3CuNH_4.

Die grünen Kupferkristalle CS_3CuNH_4 werden mit reiner, in der Kälte gesättigter Natriumbisulfitlösung in starkem Ueberschuss übergossen, 10 g CS_3CuNH_4 auf 120 g $NaHSO_3$-Lösung, kräftig durchgeschüttelt und 48 Stunden in einem gut verstopften Kolben unter fortwährender Eiskühlung stehen gelassen. Die grünen Kristalle verwandeln sich dann allmählich in lebhaft bronzeglänzende, sechsseitige Täfelchen; die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Durch Dekantieren, Schlämmen mit eiskaltem Wasser, dann mit 96 % Alkohol, Aether und Trocknen im Vakuum über Schwefelsänre kann man die Kristalle leicht vollständig rein und trocken erhalten.

In kaltem und warmem Wasser ist die Verbindung kaum löslich. Kalte Natronlauge bewirkt erst nach etwa zwölfstündigem Stehen teilweise Zersetzung und Lösung mit schwach gelblicher Farbe; warme Natronlauge löst sofort mit gelbbrauner Farbe unter Abscheidung braunschwarzer Flocken. Kalte, verdünnte Salzsäure zeigt erst nach längerem Stehen schwache Einwirkung; beim Erwärmen findet Zersetzung statt und es entweicht Schwefelwasserstoff. Kaltes, 10 % Ammoniakwasser liefert nach längerem Stehen eine stahlblaue Lösung, warmes Ammoniakwasser löst mit olivgrüner Farbe unter Abscheidung braunschwarzer Flocken.

Die Kupferbestimmung geschah durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Wägen des Metalles als Oxyd; Schwefel wurde nach Carius bestimmt; zur Kohlenstoffbestimmung wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat und Kaliumdichromat verbrannt.

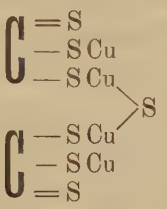
0,0732 g Sbst. 0,0469 g CuO;
0,1014 g Sbst. 0,0188 g CO_2;
0,2391 g Sbst. 0,7690 g $BaSO_4$.

$C_2S_7Cu_4$:

	Berechnet	Gefunden
Cu	50,60 %	51,17 %
S	44,63 %	44,17 %
C	4,77 %	5,05 %.

Diese Formel leitet sich von der des Ammoniumsalzes CS_3CuNH_4 ab durch Ersatz zweier Ammoniumgruppen in zwei Molekülen gegen den Cuprisulfidrest $\rangle Cu_2S$, dessen Zustandekommen auf den durch Bisulfit und die zur Hälfte ihrer Menge zerstörte Thiokohlensäure gebildeten Schwefel zurückzuführen ist.

Die Konstitution der Verbindung ist demnach:



III. Doppelsalz aus Cuproammoniumthiokarbonat und Cyankalium.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 4 g der grünen Kristalle CS_3CuNH_4 in der Eiskälte durch 5 g reines Cyankalium und 40 ccm Wasser gelöst. Nach ca. 12 stündigem Stehen in einem gut verstopften Kolben filtriert man von den ungelöst gebliebenen Teilchen ab und versetzt das prachtvoll korallenrote Filtrat mit so viel 96% Alkohol, bis eine eben bleibende Trübung auftritt. Nun lässt man mehrere Tage unter fortwährender Eiskühlung stehen; man beobachtet dann eine reichliche Abscheidung glänzender Kristalle. Durch Absaugen, reichliches Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure konnte das Präparat leicht vollkommen rein und trocken erhalten werden.

Die Kristalle sind, je nach den spezielleren Bedingungen ihrer Bildung, entweder schneesternähnliche Dendriten, manchmal auch parallel auslöschende, rhombische Prismen von starkem Pleochroismus; die Schwingungen parallel der Prismenkante erscheinen dunkelrot, senkrecht dazu dringt überhaupt kein Licht durch, oder, wenn die Ausbildung eine vollkommenere war, sind es sechsseitige, öfters zu Rosetten vereinigte, optisch zweiaxige Tafeln, durch deren Haupt-

fläche die erste Bisektrix heraustritt. In beiden Fällen ist die Oberflächenfarbe grün.

Die über den Kristallen stehende Flüssigkeit ist rot gefärbt und färbt die Haut intensiv braun. Aus dem Filtrat erhält man durch abermaliges Versetzen mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung und durch Eiskühlung nochmals Kristalle.

Kupfer und Alkali wurden in einer Portion bestimmt, Kohlenstoff und Stickstoff durch Verbrennen im Schiffchen mit Bleichromat und Kaliumdichromat, Schwefel nach Carius.

0,1423 g Sbst. 0,0551 g CuO, 0,0610 g K_2SO_4;
0,1395 g Sbst. 0,2317 g $BaSO_4$; 0,1624 g Sbst. 0,0117 g N;
0,1332 g Sbst. 0,0416 g CO_2, 0,0134 g H_2O.

$CS_3Cu_2 \cdot 2KCN + 2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
C	8,95 %	8,51 %
Cu	31,64 %	30,94 %
S	23,93 %	22,81 %
N	7,00 %	7,19 %
H	0,99 %	1,13 %
K	19,48 %	19,21 %.

Man hat die Verbindung aufzufassen als ein Doppelsalz aus 1 Molekül Cuprothiokarbonat, 2 Molekülen Cyankalium und 2 Molekülen Kristallwasser.

Mit verdünnter Salpetersäure entwickelt das Salz Blausäure; auf einer Silbermünze entsteht nach dem Befeuchten mit Natronlauge ein Fleck von Schwefelsilber. Wasser und verdünnte Lauge lösen beim Erwärmen allmählich mit gelber Farbe, sind aber in der Kälte ohne Einwirkung.

IV. Cuprokaliumsalz der Trithiokohlensäure.

Eine möglichst konzentrierte Kalilauge wird mit Schwefelkohlenstoff versetzt, kräftig durchgeschüttelt und mehrere Tage in Eis gestellt. In die entstandene, braungelb gefärbte Lösung gibt man unter Umschütteln allmählich eine in der Kälte ge-

sättigte Kupferchloridlösung und zwar so, dass die Kaliumthiokarbonatlösung im Ueberschuss bleibt. Man lässt nun 10 Tage unter Eiskühlung stehen und beobachtet dann die Abscheidung von feinen, glänzenden Nadeln und nach weiteren vier Tagen erhält man prachtvoll glänzende, grüne Kristalle. Durch Dekantieren, Abspülen mit Kaliumthiokarbonatlösung, dann mit 96 % Alkohol und Aether und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure konnte das Präparat leicht vollkommen rein und trocken erhalten werden. Die Kristalle erweisen sich als dicke, oft zu Drusen vereinte, undurchsichtige grüne Täfelchen von lebhaftem Metallglanz, der an Intensität nur wenig hinter dem der von K. A. Hofmann hergestellten, analogen Kupferverbindung CS_3CuNH_4 zurücksteht.

In kaltem Wasser sind die Kristalle so gut wie unlöslich, warmes Wasser oder Natronlauge und auch Ammoniak lösen teilweise mit grünlichgelber Farbe.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure macht sich deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar.

Beim Liegen an der Luft riechen die Kristalle nach Schwefelkohlenstoff und zersetzen sich nach einiger Zeit, indem sie an der Oberfläche schwarz werden.

0,1177 g Sbst. 0,0442 g CuO, 0,0463 g K_2SO_4;
0,1431 g Sbst. 0,0275 g CO_2; 0,1546 g Sbst. 0,5066 g $BaSO_4$.

CS_3CuK:

	Berechnet	Gefunden
C	5,68 %	5,24 %
Cu	30,14 %	30,01 %
S	45,59 %	45,05 %
K	18,60 %	17,67 %.

Es liegt hier das Cuprokaliumsalz der Trithiokohlensäure vor, durch dessen Existenz die Richtigkeit der Formel CS_3CuNH_4 für die Ammoniakverbindung unzweifelhaft erwiesen ist.

B. Kobaltverbindungen.

I. Einwirkungsprodukt von Natriumbisulfit auf das Kobaltitriammin $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$.

Man behandelt zur Herstellung dieser Verbindung die nach K. A. Hofmann und O. F. Wiede[1]) bereiteten, schwarzen Kobaltrhomboëder $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ mit einer in der Kälte gesättigten Natriumbisulfitlösung in starkem Ueberschuss, schüttelt kräftig durch und lässt unter fortwährender Eiskühlung im verstopften Kolben längere Zeit stehen. Nach ungefähr acht Tagen ist die Lösung intensiv dunkelrotbraun gefärbt und es beginnt die Kristallabscheidung. Man lässt nun noch einige Tage unter Eiskühlung stehen, dann filtrirt man die Kristalle ab, befreit sie auf Ton von der noch anhaftenden Mutterlauge, extrahiert mit kaltem Wasser und trocknet ungefähr 12 Stunden über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck. Dann schlämmt man nochmals mit Methylalkohol, wäscht mit absolutem Aether und trocknet etwa 10 Minuten lang bei 40°. Man erhält dann ein dunkelgrünes, sammetglänzendes Kristallpulver, welches aus flachen, gerade auslöschenden, von grün nach braun pleochroitischen Prismen besteht, die unter einem Winkel von 47° schief abgeschnitten sind.

Kobalt wurde mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff gefällt, abfiltriert und als Oxyduloxyd zur Wägung gebracht; aus dem Filtrat bestimmte ich das Alkali als Sulfat durch Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure. Die Schwefelbestimmung geschah nach Carius, die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung durch Verbrennen im Schiffchen mit Bleichromat und Kaliumdichromat. Der Gehalt an schwefliger Säure wurde ermittelt durch Destillieren mit verdünnter Salzsäure, Auffangen in verdünnter Jod-Jodkaliumlösung und Wägen der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat. Daraus ergab sich, dass 16,80 % Schwefel, also $^3/_5$ der Gesamtmenge, als Sulfit vorliegen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 11, 379 (1896).

In Natronlauge ist die Substanz mit schön grüner Farbe löslich. Aus reinem, warmem Wasser, worin sie sich mit tiefbrauner Farbe löst, kann die Substanz umkristallisiert werden

0,1780 g Sbst. 0,0269 g Co_3O_4, 0,0879 g Na_2SO_4;
0,0852 g Sbst. 0,0054 g CO_2, 0,0118 g H_2O;
0,1318 g Sbst. 0,2885 g $BaSO_4$.

$CS_2OCoO \cdot SO_2H \cdot 2Na_2SO_3 + 4H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
C	2,15 %	1,72 %
S	28,85 %	30,06 %
Co	10,60 %	11,09 %
Na	16,55 %	16,00 %
H	1,61 %	1,53 %.

Dieser Verbindung vollkommen analog ist das

II. Einwirkunqsprodukt von Kaliumbisulfit auf das Kobaltitriammin $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$.

K. A. Hofmann[1]) stellte unter Anwendung von Kaliumbisulfitlösung, unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen, das bis auf den Wassergehalt gleich zusammengesetzte Kaliumsalz her.

Auch dieses bildet grüne, doppeltbrechende pleochroitische Prismen von der Zusammensetzung:

$CS_2OCoO \cdot SO_2H \cdot 2K_2SO_3 + 3H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
C	1,99 %	1,68 %
S	26,58 %	26,95 %
Co	9,78 %	10,04 %
K	25,97 %	25,81 %
H	1,16 %	1,12 %.

In Anbetracht der komplizierten Zusammensetzung dieser Verbindungen ist es (wie schon früher erwähnt) auffallend,

[1]) B. B. 36, 1148.

dass sie aus reinem warmen Wasser, worin sie sich mit tiefbrauner Farbe lösen, umkristallisiert werden können.

Spezielle, physikalische Versuche ergaben, dass das Kobalt in diesen Salzen als dreiwertiges Atom mit den sauren Gruppen zusammenhängt und daraus erhellt die auffallend grosse Tendenz dieses Metalls, mit den verschiedenartigsten Resten Komplexe zu bilden, deren einfachste Vertreter im Kobalticyankalium und Kobaltikaliumnitrit wohl bekannt sind.

Wie im vorhergehenden geschildert, entstehen aus den fertigen Amminothiokarbonaten von Kupfer und Kobalt durch Einwirkung von Bisulfit, Essigsäure oder Cyankalium ammoniakfreie Thiokarbonate.

Die Tatsache, dass Ammoniak aus dem Kobaltamminothiokarbonat selbst durch gelinde Reagentien entfernt werden kann, ist auffallend, da sonst die Kobaltamminkomplexe selbst gegen starke Säuren, wie rauchende Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure in hohem Masse stabil sind.

Es muss also die Anwesenheit von Thiokarbonaten im Molekül die Lockerung der Ammoniakmoleküle bewirken. Darnach war zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Alkalithiokarbonat auf fertige Metallammine mit beweglichen Säureresten nicht nur diese gegen Thiokohlensäure ausgetauscht sondern auch die Ammoniakmoleküle des Komplexes wenigstens teilweise entfernt werden.

Um dies festzustellen wurde die Einwirkung von Ammoniumthiokarbonat auf Purpureokobaltchlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ und auf Reisets 1. Chlorid $Pt(NH_3)_4Cl_2$ näher studiert. Es ergab sich, dass das Kobaltammin wirklich in dem erwarteten Sinne verändert wird, denn das Produkt enthält auf 2 Kobalt statt 10 Ammoniakmolekülen nur 5, entsprechend der Formel:

$$C_2S_7Co_2(NH_3)_5H_4 = C_2S_7Co_2(NH_3)_5 \cdot 2H_2O.$$

Dagegen wird in dem Chlorid von Reiset: $Pt(NH_3)_4Cl_2$ das Chlor verdrängt, nicht aber die Ammoniakmoleküle;

wieder ein Beweis für die auch aus anderen Fällen schon früher abgeleitete[1]) auffallende Beständigkeit der Platosammine.

A. Einwirkungsprodukt von Ammoniumthiokarbonat auf Pentaminchloropurpureokobaltchlorid.

Das nach einer von Fremy[2]) angegebenen Methode hergestellte Purpureokobaltichlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ wurde mit einer konzentrierten Ammoniumthiokarbonatlösung behandelt und zwar das eine Mal mit einem starken, das andere Mal mit einem ganz geringen Ueberschuss.

In beiden Fällen beobachtet man eine schwache Gasentwicklung, bald darauf färbt sich die Lösung dunkelolivgrün. Nun lässt man die Lösung in einem verstopften Kolben mehrere Tage unter fortwährender Eiskühlung stehen. Es zeigt sich dann eine reichliche Kristallausscheidung und zwar in dem ersten Fall glänzende, schwarze, vorne zugespitzte Prismen in überwiegender Mehrzahl, daneben dichroitische Platten (von grün nach stahlblau) und ausserdem noch sechsseitige, braune Kristallplättchen; in dem zweiten Falle erhielt ich vollkommen einheitliche, glänzende schwarze Prismen.

Man lässt nun noch weitere drei Tage unter Eiskühlung stehen, dann dekantiert man von den Kristallen ab, wäscht dieselben zuerst mit 10 % Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und Aether und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Auf diese Weise konnte man das Präparat leicht vollkommen rein und trocken erhalten. Es bestand nun in beiden Fällen aus schwarzen Prismen mit schwachem Metallglanz.

Die über den Kristallen stehende Flüssigkeit war schliesslich bei starkem Ueberschuss von Ammoniumthiokarbonatlösung intensiv rotbraun, bei geringem Ueberschuss dunkelolivgrün gefärbt. Ein Zusatz von 96 % Alkohol bewirkte keine weitere Kristallausscheidung mehr.

---

[1]) Blomstrand, B. B. 1871, 40, 639, 673, 1873, 1469. Jörgensen Journ. pr. (2) 16, 345.

[2]) Dammer (1893), Band III, 431.

Kaltes Wasser löst die Kristalle teilweise mit olivgrüner Farbe; viel warmes Wasser gibt eine dunkelolivgrüne Lösung; ebenso verhält sich Natronlauge. Kaltes 10 % Ammoniakwasser zeigt fast gar keine Einwirkung, warm löst es teilweise mit dunkelolivgrüner Farbe. Verdünnte Salzsäure gibt beim Kochen starke Schwefelwasserstoffentwicklung, dann schön blaue Lösung; nach längerem Stehen scheiden sich schwarze Flocken ab und die blaue Farbe verschwindet; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine hellbraune Lösung.

Zur Kobaltbestimmung wurde die Substanz mehrmals im Rosetiegel mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, dann bis zur Gewichtskonstanz geglüht und das Oxyduloxyd zur Wägung gebracht. Schwefel wurde nach Carius, Kohlenstoff und Wasserstoff in der schon früher angegebenen Weise bestimmt. Ammoniak wurde mit 10 % Natronlauge überdestilliert, in 1/10 Normal-Salzsäure aufgefangen und mit 1/10 Normal-Kalilauge zurücktitriert, Indikator Rosolsäure.

0,1036 g Sbst. 0,0349 g Co_3O_4; 0,1276 g Sbst. 0,0421 g Co_3O_4;
0,0751 g Sbst. 0,0252 g Co_3O_4;
0,2484 g Sbst. 0,04343 g NH_3; 0,1513 g Sbst. 0,02626 g NH_3;
0,0472 g Sbst. 0,0090 g CO_2, 0,0176 g H_2O;
0,1316 g Sbst. 0,4564 g $BaSO_4$.

$C_2S_7Co_2(NH_3)_5H_4 = C_2S_7Co_2(NH_3)_5 \cdot 2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden		
Co	24,23 %	24,64 %;	24,23 %;	24,74 %
S	46,00 %	47,63 %		
C	4,93 %	5,20 %		
H	3,90 %	4,14 %		
NH_3	17,45 %	17,49 %;	17,36 %.	

Diese Verbindung ist offenbar identisch mit einer von K. A. Hofmann[1]) schon früher dargestellten Substanz.

K. A. Hofmann beschreibt die Verbindung $C_2S_7Co_2(NH_3)_5 \cdot 2H_2O$ als einen nur wenig beständigen Körper. Dies trifft nun auf

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 14, 273 (1897).

das von mir in der oben angegebenen Weise dargestellte Präparat nicht zu. Dasselbe ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei vermindertem Druck relativ beständig und zersetzt sich erst bei längerem Liegen an der Luft.

Durch die Thiokohlensäure ist also aus dem Pentamminchlorid sowohl das gesamte Chlor, wie auch ein Teil des Ammoniaks verdrängt worden.

B. Einwirkungsprodukt von Ammoniumthiokarbonatlösung auf Reisets 1. Chlorid.

Zur Darstellung von Reiset's 1. Chlorid wird Kaliumplatinchlorür nach einer von M. Gröger[1]) angegebenen Methode hergestellt und mit konzentriertem Ammoniak und Chlorammonium längere Zeit hindurch gekocht. Man erhält dann Platodiamminchloridplatinchlorür:

$$\begin{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}-\mathrm{NH_3Cl}\\-\mathrm{NH_3Cl}\end{matrix}\end{matrix}\cdot\mathrm{PtCl_2},$$ das grüne Salz von Magnus.

Dieses wird dann so lange mit Ammoniak gekocht, bis das grüne Salz fast vollständig verschwunden ist. Nun filtriert man ab und versetzt das farblose Filtrat mit Sprit. Nach längerem Stehen scheidet sich dann Reisets 1. Chlorid

$$\begin{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}-\mathrm{NH_3}-\mathrm{NH_3Cl}\\-\mathrm{NH_3}-\mathrm{NH_3Cl}\end{matrix}\end{matrix}$$

also das Platotetramminchlorid, ab.

Versetzt man eine konzentriert wässerige Lösung dieses Chlorids tropfenweise unter Eiskühlung mit einer möglichst konzentrierten Ammoniumthiokarbonatlösung (hergestellt durch Auflösen von 20 g Schwefelkohlenstoff in 150 g konzentriertem Ammoniak unter Eiskühlung), dann fällt ein gelb gefärbter, feinpulveriger Niederschlag aus. Diesen lässt man nun noch vier Tage unter fortwährender Eiskühlung stehen, filtriert ab, wäscht mit Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

---

[1]) Chem. Zentralblatt 1897, I, 685.

In warmem Wasser ist die Substanz fast vollkommen löslich mit goldgelber Farbe; bei längerem Kochen mit viel Wasser jedoch wird sie zersetzt.

Chlor konnte durch mehrstündiges Erhitzen der Substanz mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr nicht nachgewiesen werden.

Mit Silbernitrat gibt die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte, wässerige Lösung einen deutlichen Niederschlag; zersetzt man denselben mit etwas Salzsäure und gibt eine Spur Ferrichlorid zu, so erhält man keine Rotfärbung, ein Beweis dafür, dass Rhodangruppen nicht vorhanden sind.

Die Platinbestimmung geschah durch Glühen der Substanz bis zur Gewichtskonstanz, Ausziehen mit warmem Wasser und abermaliges Glühen; dann wurde mit konzentrierter Salzsäure und wenig Salpetersäure zur Trockene eingedampft und im Wasserstoffstrom reduziert. Trotzdem lässt sich ein Plus an Platin nicht vermeiden, was offenbar darauf zurückzuführen ist, dass das als Ausgangsmaterial verwendete Platin durch Iridium verunreinigt war. Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden in der schon früher angegebenen Weise bestimmt.

0,1016 g Sbst. 0,0486 g Pt; 0,0796 g Sbst. 0,0382 g Pt;
0,1110 g Sbst. 13 ccm N, 13°, 727,9 mm;
0,0876 g Sbst. 0,0178 g CO_2, 0,0270 g H_2O;
0,0962 g Sbst. 0,2142 g $BaSO_4$.

$PtN_4H_{12}C_2S_4$:

	Berechnet	Gefunden
Pt	46,98 %	47,83; 47,99 %.
N	13,49 %	13,26 %
C	5,78 %	5,54 %
H	2,89 %	3,42 %
S	30,69 %	30,58 %.

Diese Analysenformel lässt eine plausible Erklärung im Sinne der Strukturchemie nicht zu.

Auch Schützenberger[1]) hat aus Platin und Schwefelkohlenstoff eine merkwürdige Verbindung von der Zusammensetzung Pt_2CS_2 erhalten, deren Struktur er folgendermassen

$$C{=}{=}(Pt{=}S)_2 \quad \text{oder} \quad C{=}{=}\begin{matrix}Pt{=}S\\Pt{=}S\end{matrix}$$

annimmt.

Es ist klar, dass eine solche Formel nur als Versuch angesehen werden kann, die Zusammensetzung in Einklang mit den Forderungen der Valenzlehre zu bringen. Wohlbegründete Schlüsse über die Art der Bindungen könnten aber erst auf Grund umfassender Versuche gezogen werden und deshalb sei hier von einem näheren Eingehen auf dieses Spezialgebiet abgesehen.

Anhang.

Abnorme Verbindungen des Nickels.

K. A. Hofmann[2]) und F. Küspert fanden vor mehreren Jahren bei ihren Versuchen, Kohlenoxydnickelsalze herzustellen, dass Leuchtgas unter gewissen Bedingungen aus ammoniakalischen Nickellösungen einen weissen, feinpulverigen Niederschlag abscheidet, der Cyan und Benzol enthält. Die Analyse bewies das Vorhandensein von zwei Cyangruppen im Molekül und es ergab sich für die Verbindung die Formel:

$$Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6.$$

Auf Grund solcher Erkenntnis gelang es bald, diese merkwürdig zusammengesetzte Substanz aus Nickelcyanür, Ammoniak und Benzol zu bereiten. Doch waren alle Versuche, analoge Moleküladditionen aus anderen Cyanüren und Homologen des Benzols herzustellen, erfolglos.

---

[1]) Compt. rend. 111, 391—393.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 204 (1897).

Mehrere Jahre später haben dann v. Baeyer und Villiger gefunden, dass eine Verminderung der Ammoniakkonzentration durch Abstumpfen mit Essigsäure günstig auf das Zustandekommen der Benzolnickelcyanürverbindung wirkt und dass Thiophen und Anilin dem Aeusseren nach ähnliche Abscheidungen liefern.

Auf Wunsch des Herrn Geheimrat v. Baeyer brachte ich diese Arbeiten zum experimentellen Abschluss; es ergab sich, dass ausser Nickelcyanür keine andere Metallverbindung entsprechende Anlagerungen bildet und dass nur Benzol, Anilin, Phenol und Thiophen mit Nickelcyanür und Ammoniak zusammentreten können, nicht aber die sonst nahe verwandten Homologen und Derivate des Benzols, nämlich Toluol, Xylol, o-Toluidin, p-Toluidin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Cymol, Cumol, Pseudocumol, Ligroin, Benzin, verschiedene Fraktionen aus russischem und amerikanischem Petroleum, Mesitylen, Chinolin, o-Kresol, Pyridin und Chloroform.

Hieraus folgt, dass der Zusammenhalt der Einzelmoleküle in den aus Cyanür, Ammoniak, Benzol, respektive Thiophen, Anilin oder Phenol bestehenden Gebilde nicht durch Bindungen im Sinne der Valenzlehre bewirkt wird; denn sonst müssten die Homologen des Benzols, zum mindesten das Toluol, zu gleichem Verhalten fähig sein.

Die Annahme, dass durch kristallbildende Kräfte die Aneinanderlagerung zustande kommt, wird hinfällig angesichts der Tatsache, dass die fraglichen Stoffe nicht nur im kristallisirten, sondern auch im amorphen Zustande auftreten, je nachdem die Abscheidung langsamer oder rascher erfolgt.

Eine plausible Auffassung gewinnt man nach meiner Ansicht nur auf Grund von Vorstellungen, die sich aus der von Werner[1]) entwickelten Koordinationslehre ergeben.

Man kann nämlich die Nickelcyanürcyankaliumverbindung von der Formel $Ni(CN)_2 \cdot 2KCN$ als den durch räumliche Verhältnisse bedingten Typus betrachten und hiervon durch Austausch des einen Moleküls Cyankalium gegen Ammoniak und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 270.

des anderen gegen Benzol, Phenol, Anilin oder Thiophen unsere Verbindungen ableiten. Dass ein solcher Austausch in einem räumlichen Gebilde, zum Beispiel einem Tetraeder nur in sehr beschränktem Masse stattfinden kann, ist leicht verständlich; es leuchtet auch ein, dass hierbei ganz spezielle Grössen und Gestaltsverhältnisse des ersetzenden Moleküls eine massgebende Rolle spielen müssen.

Man hat demnach in dem Nickelcyanürammoniak ein „molekulares Instrument", um die zyklischen Moleküle Benzol, Thiophen, Anilin und Phenol von den ihnen chemisch nahe verwandten Homologen und Derivaten nach Form und Grösse zu unterscheiden.

I. Darstellung der als Ausgangsmaterial verwendeten ammoniakalischen Nickelcyanürlösung.

Man löst 5 g Nickelsulfat in 20 ccm Wasser auf und kühlt diese Lösung gut mit Eis; dann gibt man eine Lösung von 2,5 g reinem Cyankalium in 10 ccm Wasser zu und setzt unter Umschütteln alsbald noch 20 ccm konzentriertes Ammoniak zu. Nun lässt man unter fortwährender Eiskühlung etwa eine Viertelstunde stehen, saugt dann über Glaswolle von dem ausgeschiedenen Kristallpulver ab und erhält so eine klare, im auffallenden Lichte grüne, im durchfallenden Lichte rote Flüssigkeit, welche, in frisch bereitetem Zustande, zur Darstellung der weiter unten zu beschreibenden Molekülverbindungen des Nickels verwendet wurde.

Lässt man die Lösung einige Zeit im verstopften Kolben stehen, so färbt sie sich stahlblau und nach etwa sechs Tagen beobachtet man eine reichliche Kristallausscheidung. Man saugt die Kristalle rasch ab und trocknet sie eine Viertelstunde lang auf Ton über Aetznatron. Es waren treppenförmig übereinander gelagerte Kristallplättchen von stahlblauer Farbe, die an der Luft rasch verwittern.

Nickel wurde als Oxyd, Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen im Schiffchen, Stickstoff nach Dumas bestimmt.

0,2911 g Sbst. 0,1125 g NiO;
0,1914 g Sbst. 0,0740 g NiO;
0,3076 g Sbst. 0,1484 g CO_2, 0,1184 g H_2O;
0,3068 g Sbst. 48 ccm N, 12°, 713 mm.

Die nicht unbeträchtlichen Unterschiede bei der Nickel- und Stickstoffbestimmung dürften darauf zurückzuführen sein, dass die dazu verwendete Substanz längere Zeit (etwa 2 Stunden) im Exsiccator aufbewahrt worden war und sich infolgedessen schon teilweise zersetzt hatte.

$NiC_2N_2 \cdot 4H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Ni	32,24 %	30,42; 30,40 %
C	13,11 %	13,16 %
H	4,37 %	4,27 %
N	15,30 %	17,40 %.

Es liegt also hier ein mit vier Wasser kristallisierendes Nickelcyanür vor.

II. Nickelcyanürbenzolammoniak.

Die frisch bereitete, ammoniakalische Nickelcyanürlösung versetzt man so lange mit 60 % Essigsäure, bis eine eben bleibende Trübung auftritt. Dann gibt man Benzol zu und schüttelt längere Zeit kräftig durch. Es scheidet sich bald ein pulveriger, schwach bläulichweisser Niederschlag aus. Nach etwa dreistündigem Stehen wird derselbe abgesaugt, mehrmals mit 10 % Ammoniakwasser gewaschen, dann mit Alkohol und Aether getrocknet.

Beim Erhitzen färbt sich die Substanz zunächst grün, dann braungelb und schliesslich entweicht in grossen Mengen Benzol, Cyan und Ammoniak, während eine sehr poröse, schwarze Masse zurübleibt.

Beim Digerieren mit absolutem Alkohol oder Aether wird aus der Verbindung kein Benzol entzogen, behandelt man aber

2 g der Substanz mit 75 ccm konzentriertem Ammoniak, so erhält man bald eine blauviolette Flüssigkeit, welche jedenfalls die Verbindung $Ni(CN)_2 \cdot (NH_3)_2$ enthält, während das Benzol sich in Tröpfchen abscheidet. Stumpft man den Ammoniaküberschuss ab, so tritt wieder Benzol ein. Ebenso zersetzen 5 % Salzsäure, Schwefelsäure oder Natronlauge die Substanz vollständig, unter Abscheidung von Benzol. Eine 5 % Lösung von reinem Cyankalium liefert fast momentan eine Lösung von Nickelcyanürcyankalium.

0,0800 g Sbst. 0,0298 g NiO; 0,1920 g Sbst. 0,0718 g NiO;
0,0628 g Sbst. 0,1076 g CO_2, 0,0246 g H_2O;
0,1670 g Sbst. 0,0349 g N;
0,1420 g Sbst. 0,0289 g N.

$Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$:

	Berechnet	Gefunden
Ni	28,64 %	29,30; 29,42 %
C	46,60 %	46,73 %;
H	4,37 %	4,34 %;
N	20,40 %	20,37; 20,89 %.

Eine schon früher von K. A. Hofmann ausgeführte Cyanbestimmung beweist das Vorhandensein von zwei Cyangruppen im Molekül.

Die vorliegende Substanz ist offenbar identisch mit der von K. A. Hofmann und F. Küspert[1]) hergestellten, vollkommen gleich zusammengesetzten Verbindung.

III. Nickelcyanüranilinammoniak.

Verwendet man unter sonst vollständig gleichen Bedingungen an Stelle von Benzol Anilin, so erhält man nach ungefähr zweitägigem Stehen einen schwach violett gefärbten, fein körnigen Niederschlag. Man saugt denselben ab, extrahiert

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 204 (1897).

ihn mehrmals mit 10 % Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und Aether und trocknet schliesslich auf Ton über Aetznatron während mehrerer Tage. In vollkommen trockenem Zustande stellt das Präparat ein nur ganz schwach blaugefärbtes Pulver dar.

Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich die Substanz zunächst grün, dann gelbbraun und zersetzt sich schliesslich unter Aufsprühen, wobei Ammoniak, Cyan und Anilin entweichen und eine sehr voluminöse, schwarze Masse zurückbleibt, welche bei längerem, heftigen Glühen reines Nickeloxyd liefert.

Die Analyse wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

0,1920 g Sbst. 0,0668 g NiO;
0,1408 g Sbst. 0,2278 g CO_2, 0,0650 g H_2O;
0,1780 g Sbst. 39,6 ccm N, 8°, 724 mm.

$Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5NH_2$:

	Berechnet	Gefunden
Ni	26,69 %	27,37 %
C	43,43 %	44,12 %
H	4,52 %	5,12 %
N	25,33 %	25,58 %

In diese Verbindung ist also an Stelle von Benzol Anilin eingetreten.

IV. Nickelcyanürphenolammoniak.

Die Bedingungen, unter welchen an Stelle von Benzol oder Anilin Phenol in den Komplex tritt, sind genau dieselben, wie sie oben näher angegeben wurden. Nur hat man bei Herstellung dieser Verbindung darauf zu achten, dass man eine möglichst konzentrierte, wässerige Phenollösung anwendet, längere Zeit kräftig durchschüttelt und ungefähr vier Tage im verschlossenen Kolben stehen lässt, wobei man immer wieder von Zeit zu Zeit gut durchschüttelt. Man erhält dann auch hier einen sehr schwach violett gefärbten Niederschlag.

Derselbe wird abgesaugt, reichlich mit heissem Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether extrahiert und mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; so erhält man ein äusserst feinkörniges, schwach blau gefärbtes Pulver.

Beim trockenen Erhitzen im Röhrchen verhält sich die Substanz ähnlich wie die oben beschriebenen Verbindungen mit Benzol und Anilin. Beim Liegen an der Luft riecht das Pulver nach Phenol.

Die Analyse wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

0,1578 g Sbst. 0,2370 g CO_2, 0,0659 g H_2O;
0,1616 g Sbst. 0,2384 g CO_2, 0,0716 g H_2O;
0,2042 g Sbst. 34 ccm N, 14°, 701 mm;
0,1143 g Sbst. 0,0358 g NiO.

$Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Ni	24,58 %	24,64 %
C	40,00 %	40,24; 40,92 %
H	4,58 %	4,64; 4,92 %
N	17,50 %	18,05 %.

Die vorliegende Substanz unterscheidet sich von den im vorhergehenden beschriebenen Verbindungen nur dadurch, dass sie noch ein Molekül Wasser enthält; ausserdem stimmt sie mit ihren Analogen in der Zusammensetzung und auch im Verhalten vollkommen überein.

V. Nickelcyanürthiophenammoniak.

75 ccm der ammoniakalischen Nickelcyanürlösung wurden mit 5 ccm Thiophen versetzt, ohne dass vorher der Ammoniaküberschuss durch Essigsäure abgestumpft war.

Nach mehrtägigem Stehen scheidet sch ein kristallinischer Niederschlag aus, der mit 10 % Ammoniakwasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet wurde.

Die Analyse gab zwar keine auf ein bestimmtes, einfaches Molekülverhältnis passende Zahlen, aber sie lieferte den Beweis, dass Thiophen wirklich von Nickelcyanürammoniak aufgenommen wird.

Bei den kristallographischen Untersuchungen unterstützte mich Herr Dr. Steinmetz in der liebenswürdigsten Weise; es sei ihm auch an dieser Stelle dafür mein bester Dank gesagt.

Lebenslauf.

Der Unterzeichnete wurde geboren am 1. November 1878 zu Dinkelsbühl als Sohn des Rektors der Realschule K. Höchtlen, protestantischer Konfession; besuchte von Ostern 1884 bis Herbst 1888 die Volksschule und von Oktober 1888 bis Oktober 1893 die Lateinschule zu Dinkelsbühl. Dann trat ich an das Gymnasium zu Ansbach über, welches ich im Juli 1897 absolvierte. Von Oktober 1897 bis Oktober 1898 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im K. b. 19. Infanterie-Regiment zu Erlangen; im Wintersemester 1898/99 studierte ich dann in Erlangen naturwissenschaftliche Fächer. Im Sommer 1899 bezog ich die Universität München und ein Jahr später das Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften. Das Verbandsexamen legte ich im November 1901 und das Lehramtsexamen für Chemie im Oktober 1902 ab. Die vorliegende Arbeit über „kristallisierte Polysulfide und Thiokarbonate von Schwermetallen, abnorme Verbindungen des Nickels als Anhang“ wurde auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. K. A. Hofmann im Sommersemester 1902 begonnen und im Wintersemester 1903/04 zum Abschluss gebracht.

Friedrich Höchtlen,
zur Zeit Assistent am chem. Laboratorium des Staates.